干 旱 区 研 究
ARID ZONE RESEARCH

doi:10.13866/j.azr.2018.05.11

聚谷氨酸抑制盐溶液中钙质磷酸盐沉淀的机理研究①

谭文娟[1,2]， 张道勇[1,3]， 潘响亮[1,3]
（1. 中国科学院新疆生态与地理研究所，新疆干旱区环境污染与生态修复重点实验室，新疆 乌鲁木齐 830011；
2. 中国科学院大学，北京 100049； 3. 浙江工业大学环境学院，江苏 杭州 310014）

摘 要：如何提高盐碱土中磷养分的植物有效性是盐碱地农业的重要研究课题。聚谷氨酸（γ-PGA）被认为具有良好的保肥性能和缓释肥性能，但是其内在机理并不清晰。本文通过模拟盐溶液蒸发结晶实验，应用盐溶液 pH 和电导率（EC）的在线测定、盐溶液各组分之间及各组分与 γ-PGA 相互作用的热动力学参数测量，研究了聚谷氨酸抑制盐溶液中钙质磷酸盐沉淀的机理。实验表明，随着蒸发过程，盐溶液的 pH 总体上为先持续上升然后持续下降。当 γ-PGA 存在时，pH 从上升变为下降的拐点所需的时间明显延长，这说明 γ-PGA 显著延缓了钙质矿物（如 HAP 和碳酸钙）的沉淀生成。这种延缓作用主要与 γ-PGA 和各种盐分离子之间络合作用的显著差异相关。虽然 $HPO_4^{2-}-Ca^{2+}$ 络合物的稳定性大于 γ-PGA-HPO_4^{2-} 及 γ-PGA-Ca^{2+}，但 γ-PGA 可以为 Ca^{2+} 提供的结合位点数高出 $HPO_4^{2-}-Ca^{2+}$ 两个数量级，盐溶液中大量的 Ca^{2+} 被 γ-PGA 络合，从而抑制了 $HPO_4^{2-}-Ca^{2+}$ 的反应及随后磷酸钙类矿物的沉淀。虽然 γ-PGA 可延缓钙质矿物的沉淀形成，但对溶液完全蒸发后产生的结晶产物没有明显影响。实验结果表明，γ-PGA 可通过抑制磷酸盐与 Ca^{2+} 形成沉淀，而提高盐碱土中植物对 P 养分的利用效率，通过与 HPO_4^{2-} 形成高稳定的络合物起到 P 肥缓释剂的作用。γ-PGA 在实际土壤溶液和土壤中的应用还需要进一步研究。

关键词：聚谷氨酸（γ-PGA）；磷酸盐；蒸发结晶；等温微量量热滴定

新疆分布着大面积的盐碱地，而且盐碱耕地占灌区耕地比例逐年上升（2014 年达 37.72%，其中南疆 49.6%）[1]。新疆盐碱土形成的主要动力学因素是低降水量、强蒸发量及地下水高的矿化度。盐碱在土壤地表形成的过程中为强蒸发引起的土壤地下水盐，通过土壤毛细管作用向地表运输，水分蒸发散失，盐分在地表聚积，在土壤表面形成一层“盐结皮”。新疆大多数土壤为缺磷土壤，且磷肥来源不足，使高品质磷肥逐渐向低品质磷肥转化，土壤中磷肥的施用量随年代在不断加大[2]。另外，新疆耕地土壤为不同程度的石灰性土壤。石灰性土壤中磷会与土壤中丰富的钙离子结合，形成难溶的 Ca_8-P、Ca_{10}-P，很难被农作物利用，这样往往会造成高产土壤中全磷含量较高，而有效磷的含量不足[3]。如何增加土壤中有效磷的含量的研究成为大家密切关注的问题。

聚谷氨酸（γ-PGA）是一种高效的保水剂，是由微生物生成的阴离子的自然聚合物，由 D—谷氨酸和 L—谷氨酸单体组成，是由 α—胺基和 γ—羧基经酰胺键结所构成的同型聚酰胺[4]。γ-PGA 首次发现是通过高压灭菌法或者自身老化或者自身溶解被释放在培养基中，其分子量大于 1 000 Da，其侧链含有大量负离子基团。已有的研究表明，生物高分子聚合物聚天冬氨酸、γ-PGA 在农业方面具有广泛的应用潜力。γ-PGA 具有保水保肥性，作为肥料增效剂，γ-PGA 可以促进植物对肥料元素的吸收。作为肥料缓释剂，γ-PGA 可以将暂时不用的养分储存起来，从而满足植物后期养分需求，减少了施肥次数及施肥用量，防止土壤板结、酸化[5]。以大豆和甘薯渣为基质分离出的枯草杆菌 B6－1 发酵产生的酯肽和聚谷氨酸可以有效抑制黄瓜枯萎，显著增加根和芽的干重[6]。γ-PGA 的吸水性是市场上出售的聚丙烯酸吸水性的 2.85 倍；γ-PGA 有强的持水能力，它能有效地保证种子在干旱条件下齐苗；另外，水饱和的 γ-PGA 可作为保鲜材料，增加种子的发芽率及延长剪切花的保鲜期[7]。γ-PGA 在植物早期生长阶段施用，可促进植物氮的固定，因而可以减少植物氮的损失，可以作为很好的肥料增效剂[8-9]。另外，

① **收稿日期：**2018－04－01； **修订日期：**2018－04－13
基金项目：国家重点研发计划项目（2016 YFC 0501404）资助
作者简介：谭文娟（1991－），女，硕士研究生，从事土壤修复研究
通讯作者：潘响亮. E-mail：xiangliangpan@163.com

γ-PGA 能提高植物氮代谢中一些关键酶的活性，这种促进作用与 Ca^{2+} 相关。

虽然一些研究表明，γ-PGA 具有良好的保肥性能、缓释肥性能等，但是其内在机理并不清晰。由于土壤由矿物、固态有机质、离子及溶解性有机质等复杂组分组成，P 养分的有效性影响因素错综复杂，为揭示 γ-PGA 在蒸发结晶过程中对钙质矿物结晶沉淀，尤其是磷酸钙类矿物结晶沉淀的影响机理，本研究以 NaCl 作为盐溶液，重点考虑 HPO_4^{2-}、Ca^{2+} 等影响 P 有效性的关键离子，构建模拟盐溶液。通过模拟盐溶液蒸发结晶实验，应用盐溶液 pH 和 EC 的在线测定、盐溶液各组分之间及各组分与 γ-PGA 的相互作用的热动力学参数测量，研究了 γ-PGA 抑制盐溶液中钙质磷酸盐沉淀的机理。

1 实验设计

1.1 实验材料

γ-PGA 分子量为 1 000 kDa，为分析纯。γ-PGA 溶液以去离子水配置。实验所用的其他化学试剂均为分析纯。

1.2 蒸发结晶实验

用于蒸发结晶的盐溶液用蒸馏水溶解盐分配置而成，成分如下：NaCl 浓度为 0.86%，$CaCl_2$ 10 mmol·L^{-1}，$(NH_4)_2HPO_4$ 0.5 mmol·L^{-1}，$NaHCO_3$ 10 mmol·L^{-1}。将含有 0、2.5、5、10、20 mg·L^{-1} γ-PGA 的 200 mL 盐溶液分别装入烧杯。盐溶液在水浴锅上预热至 38 ℃，然后恒温 40 ℃持续加热 41 h。在盐溶液蒸发过程中用 pH 计（博海志远，北京，PHG－210 型）和电导率仪（博海志远，北京，DDK－210 型）在线监测盐溶液的 pH 和电导率（EC）。

1.3 蒸发结晶沉淀物的 X 射线衍射分析

蒸发结晶产物采集后，完全风干，然后研磨至微米级粉末，用 X－射线衍射仪（Bruker D8Advaqnce，Germany）测定结晶沉淀物的衍射图谱，射线为 Cu-Ka 射线，扫描速度为 0.02°/25 s，衍射角（2θ）为 5°～90°。

1.4 等温微量量热滴定实验

等温滴定量热仪（ITC）在生物化学反应过程中能测量分子间结合的亲和力和热动力学，是一种快速、精确、无标记的方法。ITC 可以直接测量结合能，包括吉布斯自由能（ΔG）、焓（ΔH）、熵（ΔS）和热容变化[10]。通过连续的等温滴定，反应逐渐达到饱和，之后，随着滴定次数的增加，释放热量为稀释热量，热量逐渐趋于平衡。主要的参数可以从典型的 ITC 实验中获得，它们是结合焓（ΔH）和缔合常数 K_a（K_d^{-1}），然后，通过这两个参数可以计算出吉布斯自由能（ΔG）和结合熵（ΔS），其关系式如下：

$$\Delta G = -RT\ln K_a \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

本实验用等温滴定量热仪（Nano-ITC，TA，美国）分别测定了 γ-PGA 与 Ca^{2+}、Na^+、HPO_4^{2-} 相互作用，以及 Ca^{2+} 与 HPO_4^{2-} 相互作用的热动力学常数。滴定温度均为 40 ℃（新疆夏季盐碱土表层的常见温度），被滴定溶液体积为 1.25 mL，滴定液的总体积为 250 μL，每次滴定体积为 10 μL，总计 25 次。为扣除背景影响，每个滴定实验均用滴定溶液滴定，分别为 0.22 mol·L^{-1} Ca^{2+} 滴定 0.01 mmol·L^{-1} γ-PGA，空白对照为 0.22 mol·L^{-1} Ca^{2+} 滴定 1% NaCl 溶液；50 mmol·L^{-1} $(NH_4)_2HPO_4$ 滴定 0.01 mmol·L^{-1} γ-PGA，空白对照为 50 mmol·L^{-1} $(NH_4)_2HPO_4$ 溶液滴定 1% NaCl 溶液；170 mmol·L^{-1} Na^+ 滴定 0.01 mmol·L^{-1} γ-PGA，空白对照为 170 mmol·L^{-1} Na^+ 溶液滴定二次水；1 mol·L^{-1} Ca^{2+} 滴定 0.01 mol·L^{-1} $(NH_4)_2HPO_4$，空白对照为 1 mol·L^{-1} Ca^{2+} 溶液滴定 1% 的 NaCl 溶液。

2 结果与讨论

2.1 盐溶液蒸发结晶过程中 pH 和 EC 变化

从图 1a 可以看出，未加 γ-PGA 的盐溶液的 pH 在 7.9 左右，当 γ-PGA 浓度增加到 20 mg·L^{-1} 时，盐溶液的 pH 从 7.9 增加到 8.1。随着加热蒸发，盐溶液的 pH 总体变化趋势是先上升后下降。无 γ-PGA 的溶液，在 41 670 s 左右时，pH 从开始的 7.89 上升到 8.04，然后持续至 42 360 s 后下降，在 96 750 s 时，pH 下降到 7.82，其后一直到 133 470 s 没有明显的下降或者升高，之后又持续下降，到实验结束时，溶液 pH 比初始值明显偏低。与对照组相比，存在 γ-PGA 时，盐溶液 pH 出现持续下降的拐点时间明显向后推延，γ-PGA 浓度为 5、10、20 mg·L^{-1} 时，pH 下降的拐点在 75 000 s 左右，γ-PGA 浓度为 2.5 mg·L^{-1} 时，pH 下降的拐点在 92 520 s。加入 γ-PGA 后，在所有浓度下，实验结束时的溶液 pH 依旧高于初始值。如γ-PGA浓度为20 mg·L^{-1} 时，溶液

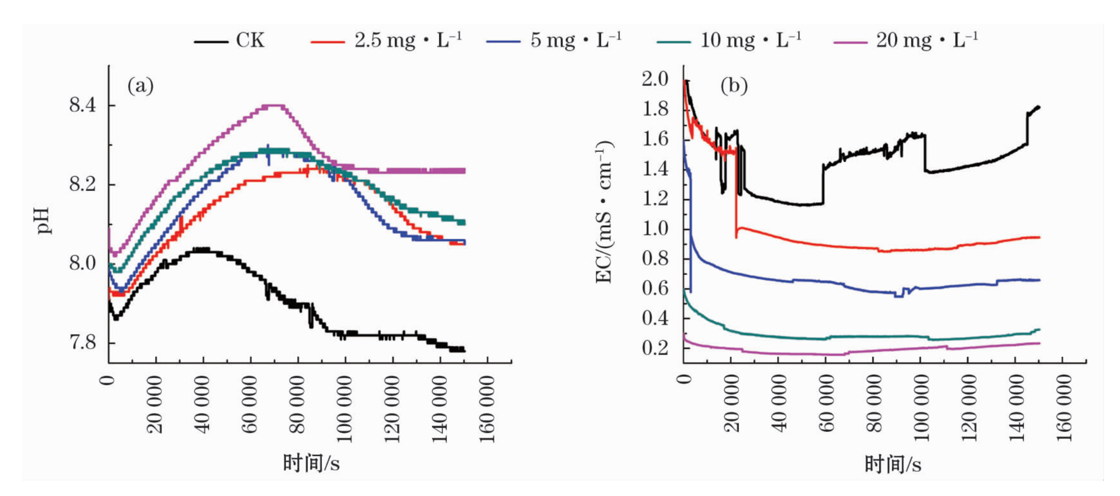


图 1 在时盐溶液蒸发结晶过程中不同浓度 γ-PGA 的 pH 变化(a)和 EC 变化(b)

Fig. 1 Changes of pH value (a) and EC (b) during the crystallization of salt solution in absence and presence of γ－PGA under different concentrations

pH 比初始值高了 0.15。需要指出的是,在刚开始预热的 1 h 中,溶液中便出现了白色沉淀。这部分沉淀可能是由于加热造成 CO_2 快速从溶液中逸出,导致 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的过饱和,形成少量 $CaCO_3$ 沉淀,这也造成了加热初期溶液 pH 的稍微下降。随着进一步加热,离子浓度不断浓缩,但不足以形成过饱和状态,从而造成 pH 的持续上升,在 pH 最大值时,部分阴阳离子之间形成了过饱和,pH 随后开始下降, pH 的持续下降伴随着持续的结晶沉淀过程。在后期,pH 平台期的出现,说明平台期之前的沉淀反应已经结束。在平台期则意味着剩余的离子虽然被进一步浓缩,但这些离子对 pH 没有影响,说明溶液中剩余的主要是 Na^+ 和 Cl^-。随着进一步加热,对照组中 pH 的少许下降,说明部分阴离子与 Ca^{2+} 进一步反应形成沉淀。

从图 1b 可以看出,γ-PGA 的加入可以明显降低溶液的电导率,而且随着加入浓度的增大,EC 下降越大,说明 γ-PGA 与溶液中的离子形成了络合物,造成了 EC 的下降。盐溶液随着加热蒸发,EC 总体上呈现下降趋势,说明溶液中的离子形成了沉淀。总体上没有加 γ-PGA 的比加入了 γ-PGA 的溶液在单位时间内 EC 的下降幅度大些,而且 γ-PGA 浓度越高,EC 下降幅度越小,说明 γ-PGA 可以有效缓解离子形成沉淀。

2.2 盐溶液蒸发结晶产物分析

从图 2 可以看出,对照组和加入不同浓度的 γ-PGA 晶体,其主要成分为 NaCl,次要成分为 $CaCO_3$(方解石,霰石)和 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$[11](图 2)。其

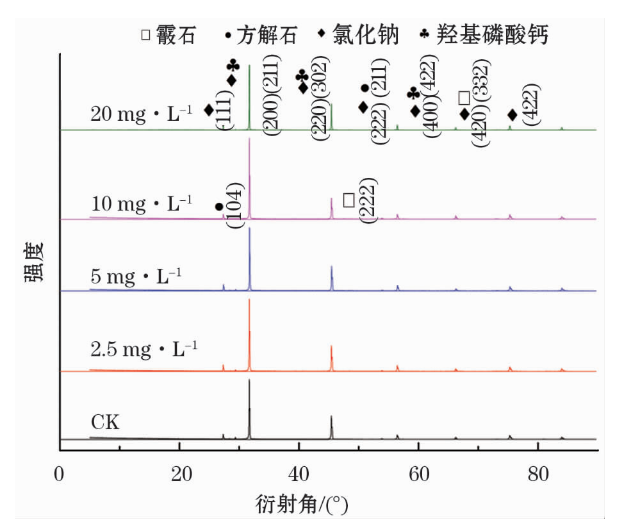


图 2 不同浓度 γ-PGA,盐溶液蒸发结晶沉淀物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD analysis of the precipitates of glutamic acid under different concentrations

中 NaCl 结构中的衍射峰为 27(111)、32(200)、45(220)、56.5(222)、66(400)、75.30(420)、83.9(422);方解石结构衍射峰为 29(104)、39(113)、47.5(018)、56.6 (211)。霰石结构衍射峰为 54(222)和 75.3(332);羟基磷酸钙(HAP)结构衍射峰为 31.786(211)、45.3(302)、,66.4(422)。这说明,γ-PGA 的加入可以缓解盐溶液蒸发过程中结晶沉淀的产生,但不会影响结晶产物的种类。

2.3 盐溶液不同组分间相互作用的热动力学分析

图 3～10 分别为盐溶液中不同组分反应生成热随时间变化曲线以及 Independent 模型拟合得到的曲线[12-13]。表 1 为以上 4 次滴定反应拟合结果参数得到的吉布斯自由能 ΔG＜0,说明这 4 个络合反

应均是自发进行的，由熵变化 ΔS 可看出，除了 γ-PGA 络合 HPO_4^{2-} 反应的 ΔS＜0 外，其他的 ΔS＞0，并且|H|＜＜|TΔS|，说明是熵驱动原理，γ-PGA 络合 HPO_4^{2-} 反应是自发的，说明在 40 ℃这个反应仍是能自发进行的，由焓变 ΔH 可看出，γ-PGA 和 HPO_4^{2-} 以及 $HPO_4^{2-}-Ca^{2+}$ 的络合反应是放热反应，

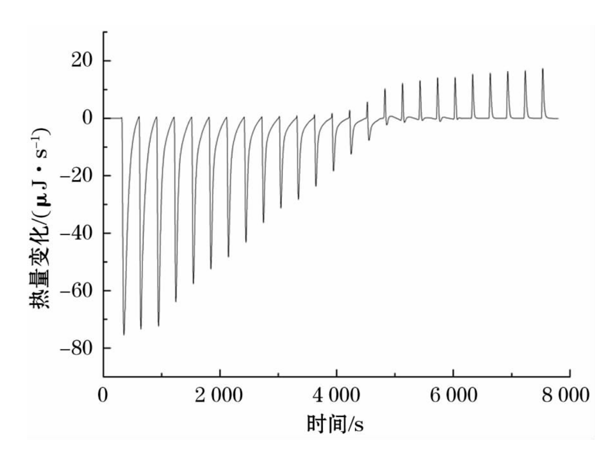


图 3　Ca^{2+} 滴定 γ-PGA 溶液的热曲线

Fig. 3　Heat curves of Ca^{2+} solution titrated into γ-PGA solution

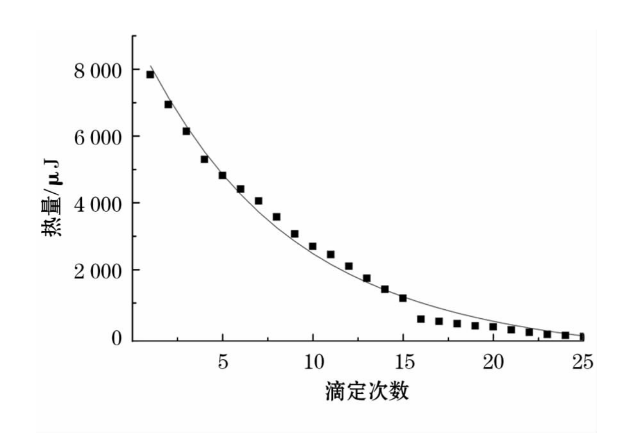


图 4　不同滴定浓度下热量的 Independent 模型模拟曲线

Fig. 4　Fitting curve of heat data with increasing Ca^{2+} concentration

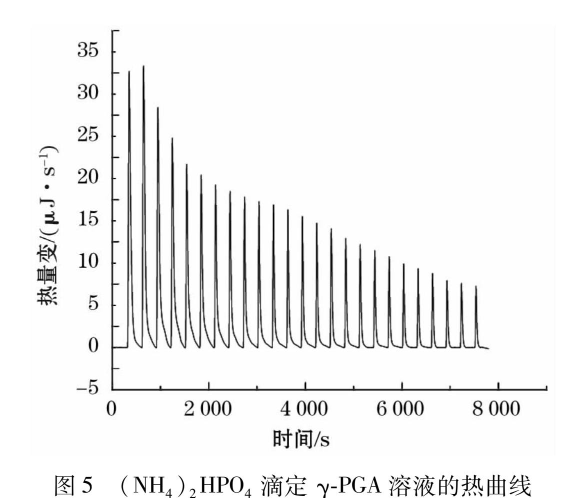


图 5　$(NH_4)_2HPO_4$ 滴定 γ-PGA 溶液的热曲线

Fig. 5　Heat curves of $(NH_4)_2HPO_4$ solution titrated into γ-PGA solution

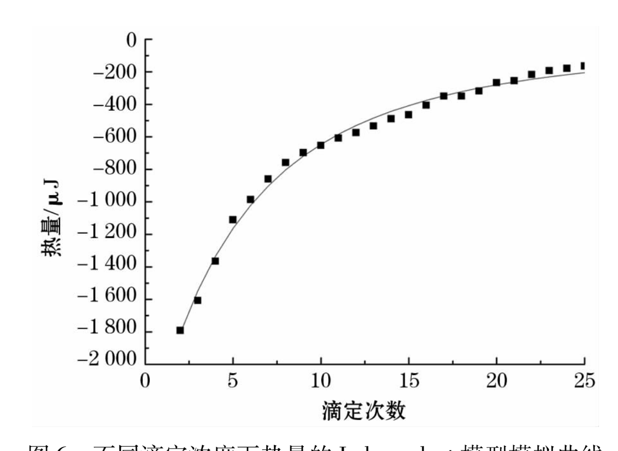


图 6　不同滴定浓度下热量的 Independent 模型模拟曲线

Fig. 6　Fitting curve of heat data with increasing $(NH_4)_2HPO_4$ concentration

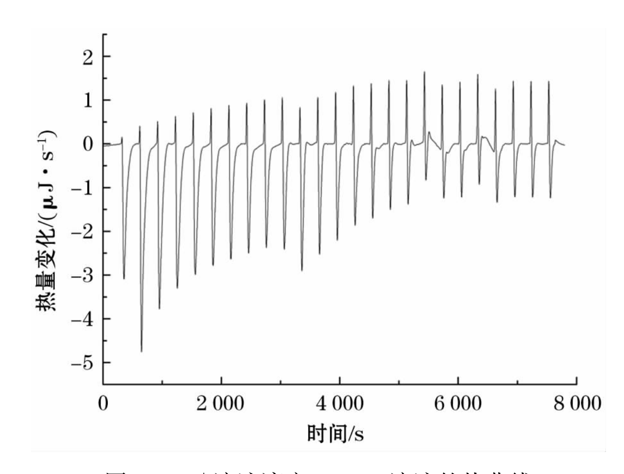


图 7　Na^{+} 溶液滴定 γ-PGA 溶液的热曲线

Fig. 7　Heat curves of Na^{+} solution titrated into γ-PGA solution

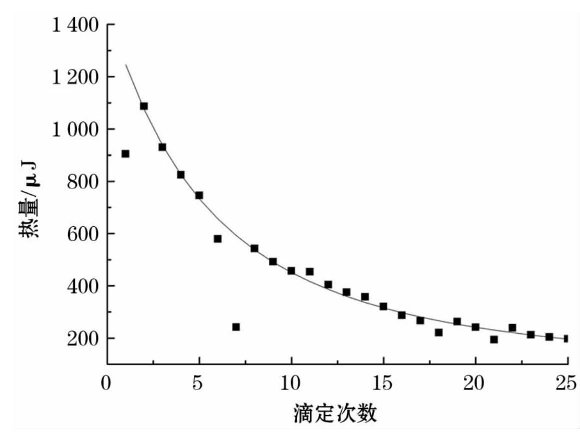


图 8　不同滴定浓度下热量的 Independent 模型模拟曲线

Fig. 8　Fitting curve of heat data with increasing Na^{+} concentration

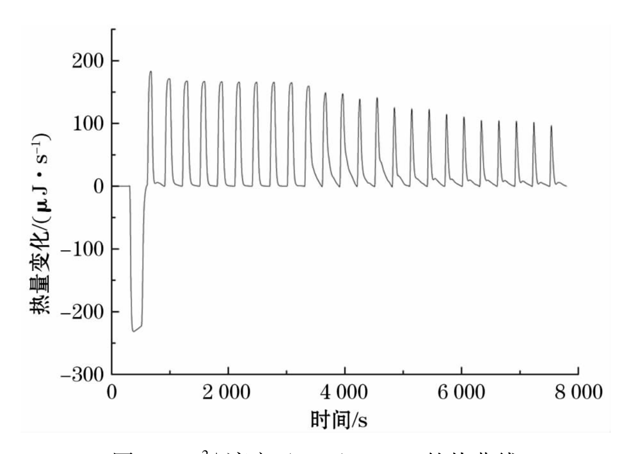


图 9　Ca^{2+} 滴定 $(NH_4)_2HPO_4$ 的热曲线

Fig. 9　Heat curve of Ca^{2+} solution titrated into $(NH_4)_2HPO_4$ solution

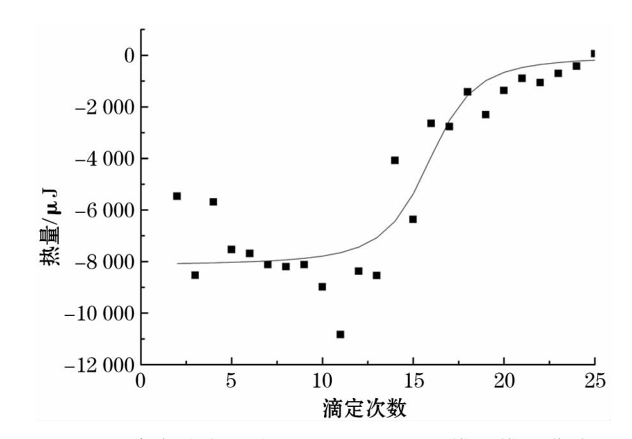


图 10　滴定浓度下热量的 Independent 模型模拟曲线

Fig. 10　Fitting curve of heat data with increasing Ca^{2+} concentration

表 1　Independent 模型拟合得到的热动力学参数

Tab. 1　Thermodynamic parameters obtained from the independent model

	n	$\Delta H/(kJ\cdot mol^{-1})$	$\Delta S/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	$\Delta G/(kJ\cdot mol^{-1})$	K
γ-PGA－Ca^{2+}	1 000	15.44	79.85	－9.571	39.5
γ-PGA-HPO_4^{2-}	33.420	－85.96	－231.90	－13.350	169.0
γ-PGA-Na^+	4.427	397.20	1 300	－9.740	42.1
HPO_4^{2-}－Ca^{2+}	17.970	－0.81	52.92	－17.380	793.0

有利于自发反应的进行。γ-PGA 和 Na^+,Ca^{2+} 的络合反应为吸热反应。γ-PGA 与 HPO_4^{2-} 的结合常数分别是 γ-PGA-Ca^{2+} 的 4.3 倍、γ-PGA-Na^+ 的 4 倍。HPO_4^{2-}－Ca^{2+} 的结合常数是 γ-PGA-HPO_4^{2-} 的 4.7 倍。这说明 HPO_4^{2-}－Ca^{2+} 的络合物结合强度远远高于 γ-PGA 与 HPO_4^{2-}、Ca^{2+}、Na^+ 间的强度。但是,从结合位点数的数据看,γ-PGA-Ca^{2+} 的结合位点数远远多于 HPO_4^{2-}－Ca^{2+}、γ-PGA-Na^+、γ-PGA-HPO_4^{2-} 的作用位点数。ITC 数据表明,γ-PGA 可以为 Ca^{2+} 提供的结合位点数是 HPO_4^{2-}－Ca^{2+} 的 56 倍,这意味着盐溶液中大量的 Ca^{2+} 被 γ-PGA 络合,抑制了 HPO_4^{2-}－Ca^{2+} 的反应及随后磷酸钙类矿物〔如 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$〕的沉淀,从而提高了盐碱土中 P 养分的植物利用效率。另外,γ-PGA-HPO_4^{2-} 高的 K_a 值则在一定程度上解释了 γ-PGA 作为 P 肥缓释剂的作用机理[14]。

3　结 论

盐溶液的蒸发结晶实验表明,在蒸发过程中,盐溶液的 pH 总体上为先持续上升,然后持续下降。当 γ-PGA 存在时,pH 从上升变为下降的拐点所需的时间明显延长,这说明 γ-PGA 显著延缓了钙质矿物(如 HAP 和碳酸钙)的沉淀生成。这种延缓作用主要与 γ-PGA 和各种盐分离子之间络合作用的显著差异相关。γ-PGA 可以为 Ca^{2+} 提供的结合位点数高出 HPO_4^{2-}－Ca^{2+} 两个数量级,盐溶液中大量的 Ca^{2+} 被 γ-PGA 络合,从而抑制了 HPO_4^{2-}－Ca^{2+} 的反应及随后磷酸钙类矿物的沉淀。虽然 γ-PGA 可延缓钙质矿物的沉淀形成,但对溶液完全蒸发后产生的结晶产物没有明显影响。实验结果表明,γ-PGA 可通过抑制磷酸盐与 Ca^{2+} 形成沉淀而提高盐碱土中 P 养分的植物利用效率。γ-PGA 在实际土壤溶液和土壤中的应用还需要进一步研究。

参考文献(References):

〔1〕田长彦,买文选,赵振勇. 新疆干旱区盐碱地生态治理关键技术研究〔J〕. 生态学报,2016,36(22):7 064－7 068.〔Tian Changyan,Mai Wenxuan,Zhao Zhenyong. Study on key technologies of ecological management of saline alkali land in arid area of Xinjiang〔J〕. Acta Ecologica Sinica,2016,36(22):7 064－7 068.〕

〔2〕陈家杰,关钰,王静,等. 新疆农田施磷量、磷肥效率及磷肥品种长期演变〔J〕. 新疆农业科学,2016,53(10):1 858－1 866.〔Chen Jiajie,Guan Yu,Wang Jing,et al. The long-term evolution of phosphate fertilizer application amount,efficiency and types on main crops in Xinjiang〔J〕. Xinjiang Agricultural Sciences,2016,53(10):1 858－1 866.〕

〔3〕 解锋,李颖飞.土壤中磷的形态及转化的探讨〔J〕.杨凌职业技术学院学报,2011,10(1):4－8.〔Xie Feng,Li Yingfei. Discussion on phosphorus forms and transformation in soil〔J〕. Journal of Yangling Vocational & Technical College,2011,10(1):4－8.〕
〔4〕 Shih L I,Van Y T. The production of poly-(γ-glutamic acid) from microorganisms and its various applications〔J〕. Bioresource Technology,2001,79(3):207－225.
〔5〕 张文,张树清,王学江.γ－聚谷氨酸的微生物合成及其在农业生产中的应用〔J〕.中国农学通报,2014,30(6):40－45.〔Zhang Wen,Zhang Shuqing,Wang Xuejiang. The microbial synthesis of γ-polyglutamic acid and its application in agricultural production〔J〕. Chinese Agricultural Science Bulletin,2014,30(6):40－45.〕
〔6〕 Wang Q,Chen S,Zhang J,et al. Co-producing lipopeptides and poly-γ-glutamic acid by solid-state fermentation of Bacillus subtilis using soybean and sweet potato residues and its biocontrol and fertilizer synergistic effects〔J〕. Bioresource Technology,2008,99(8):3 318－3 323.
〔7〕 Zhang X M,Yao K M,Xu H. Research on the agricultural application of a new type of water-absorption material gamma-PGA〔J〕. Journal of Nanjing Institute of Meteorology,2004,27(2):224－229.
〔8〕 Xu Z,Lei P,Feng X,et al. Calcium involved in the poly(γ-glutamic acid)-mediated promotion of Chinese cabbage nitrogen metabolism〔J〕. Plant Physiology and Biochemistry,2014,80:144－152.
〔9〕 Xu,Z,Lei P,Feng X,et al. Effect of poly(gamma-glutamic acid) on microbial community and nitrogen pools of soil〔J〕. Acta Agriculturae Scandinavica,2013,63(8):657－668.
〔10〕 Falconer R J,Penkova A,Jelesarov I,et al. Survey of the year 2008: Applications of isothermal titration calorimetry〔J〕. Journal of Molecular Recognition,2010,23(5):395－413.
〔11〕 Yalcin S,Mutlu I H. Structural characterization of some table salt samples by XRD,ICP,FTIR and XRF techniques〔J〕. Acta Physica Polonica A,2012,121(1):50－52.
〔12〕 Zendehdel M,Shoshtari-Yeganeh B,Khanmohamadi H,et al. Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on NaP:HAp Nanocomposite using response surface methodology〔J〕. Process Safety and Environmental Protection,2017,109:172－191.
〔13〕 Zhang Z,Xie Y,Xu X,et al. Transformation of amorphous calcium carbonate into aragonite〔J〕. Journal of Crystal Growth,2012,343(1):62－67.
〔14〕 Ho G-H,Ho T-I,Hsieh K-H,et al. γ-Polyglutamic acid produced by bacillus subtilis (natto): Structural characteristics, chemical properties and biological functionalities〔J〕. Journal of the Chinese Chemical Society,2006,53(6):1 363－1 384.

Mechanism of Poly-glutamic Acid for Inhibiting Precipitation of Phosphate and Calcium during Vaporization and Crystallization

TAN Wen-juan[1,2], ZHANG Dao-yong[1,3], PAN Xiang-liang[1,3]
(1. *Xinjiang Key Laboratory of Environmental Pollution and Bioremediation*, *Xinjiang Institute of Ecology and Geography*, *Chinese Academy of Sciences*, *Urumqi* 830011, *Xinjiang*, *China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100049, *China*;
3. *College of Environment*, *Zhejiang University of Technology*, *Hangzhou* 310014, *Zhejiang*, *China*)

Abstract: It is an important research topic how to improve the phytoavailability and slow down the release of phosphorus fertilizer in salinized soil. Poly-glutamic acid (γ-PGA) is considered as a good fertilizer with nutrient preserving capability and slow release of fertilizer. However, the mechanisms involved in these functions are still not well clarified. This study aimed at the underlying mechanisms by simulated experiments of vaporization and crystallization of salt solution containing various concentrations of γ-PGA. The solutions pH and EC (electric conductivity) were recorded in real time, thermodynamic interactions of γ-PGA with salt components were quantified by ITC (Isothermal Titration Calorimetry), and the precipitation products were analyzed by XRD (X-ray diffraction) techniques. The results showed that the pH of salt solution was generally increased at first and then decreased with the vaporization time. The presence of γ-PGA postponed significantly the increase or decrease inflection point of the pH change curves, which indicated that γ-PGA inhibited substantially the precipitation of calcium precipitates, such as HAP and calcite. This inhibitory effect was closely related to the complexation capacity of γ-PGA with the anions and ions in the salt solution. Although HPO_4^{2-}-Ca^{2+} complex has a much higher stability than the γ-PGA-HPO_4^{2-} and γ-PGA-Ca^{2+} complexes, the number of binding sites for γ-PGA-Ca^{2+} was two orders higher than those of HPO_4^{2-}-Ca^{2+}. This means that most of Ca^{2+} was bound to γ-PGA and thus inhibited the interaction of HPO_4^{2-}-Ca^{2+} and subsequent precipitation due to vaporization. However, γ-PGA had little effect on the kinds of the precipitates and crystals. This study revealed that γ-PGA had great binding capacity for Ca^{2+} to compete against precipitation of phosphate with calcium and thus enhanced the phytoavailability of phosphorus in salinized soil and slowed down the release of phosphorus due to the strong complexation of γ-PGA and phosphate.

Key words: γ-PGA; phosphate; vaporization; crystallization; ITC